

061705

512,063

Rec'd PCT/PTO 26 AUG 2005

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international(43) Date de la publication internationale  
6 novembre 2003 (06.11.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 03/091475 A1(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
C23C 16/40, H01L 39/24, C23C 16/448, 16/56(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR03/01254

(22) Date de dépôt international : 18 avril 2003 (18.04.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
02/05217 25 avril 2002 (25.04.2002) FR(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3, rue Michel-Ange, F-75016 PARIS (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **ODIER**,  
Philippe [FR/FR]; 17, Chemin de Bellevue, F-38640  
CLAIX (FR). **WEISS**, François Florent [FR/FR]; 55,  
Chemin du Moulin, F-38330 MONTBONNOT (FR).  
**SUPARDI**, Zainul [ID/ID]; Jl. Banyu Urip Kidul II, N°  
54A RT. 15 TW. 04, 60254 SURABAYA (ID).(74) Mandataires : **SUEUR**, Yvette etc.; Cabinet Sueur &  
L'Helgoualch, 109, boulevard Haussmann, F-75008 Paris  
(FR).(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,  
SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,  
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

## Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: THICK FILMS OF  $\text{YBaCu}_3\text{O}_{7-y}$  AND PREPARATION METHOD THEREOF(54) Titre : COUCHES ÉPAISSES DE  $\text{YBaCu}_3\text{O}_{7-y}$ , PROCÉDE POUR LEUR PRÉPARATION.

(57) Abstract: The invention relates to a method of preparing thick films of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  ( $y = 0.08$ ) having a critical current density of the order of  $10^6 \text{ A/cm}^2$ . The inventive method consists in using an inert carrier gas to send an aerosol, obtained from an aqueous solution of precursors of yttrium nitrate, barium nitrate and copper nitrate ( $0.11 \leq \text{FY} \leq 0.28$ ,  $0.46 \leq \text{FBa} \leq 0.58$ ,  $0.2 \leq \text{FCu} \leq 0.37$ ), having a concentration which is essentially equal to the concentration at saturation, to the surface of a heated substrate whereon it undergoes pyrolysis for between 1 and 5 mn at  $800^\circ\text{C}$  and  $870^\circ\text{C}$ , followed by oxygen annealing at a temperature which is greater than the pyrolysis temperature by at least  $10^\circ\text{C}$  and between  $850^\circ\text{C}$  and  $880^\circ\text{C}$  for between 1 and 2 hours, and subsequently at  $450^\circ\text{C}$  -  $550^\circ\text{C}$  for between 0.5 and 1.5 hours.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de préparation de couches épaisses de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  ( $y \leq 0,08$ ) ayant une densité de courant critique de l'ordre de  $10^6 \text{ A/cm}^2$ . Le procédé consiste à envoyer à l'aide d'un gaz porteur inerte un aérosol obtenu à partir d'une solution aqueuse de précurseurs nitrate d'yttrium, nitrate de baryum et nitrate de cuivre ( $0,11 \leq \text{FY} \leq 0,28$ ,  $0,46 \leq \text{FBa} \leq 0,58$ ,  $0,2 \leq \text{FCu} \leq 0,37$ ), dont la concentration est sensiblement égale à la concentration à saturation, sur la surface d'un substrat chauffé sur laquelle il subit une pyrolyse pendant 1 à 5 mn à  $800^\circ\text{C}$  et  $870^\circ\text{C}$ , suivi d'un recuit sous oxygène à une température supérieure d'au moins  $10^\circ\text{C}$  à celle de la pyrolyse et comprise entre  $850^\circ\text{C}$  et  $880^\circ\text{C}$  pendant 1 à 2 heures, puis à  $450^\circ\text{C}$  -  $550^\circ\text{C}$  pendant 0,5 à 1,5 heures.



WO 03/091475 A1

## Couches épaisses de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ , procédé pour leur préparation

La présente invention concerne un procédé de préparation de couches épaisses de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ , ainsi que les couches épaisses obtenues.

5  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  (désigné ci-après par YBCO) est un composé intéressant pour ses propriétés de supraconducteur. Les grandeurs principales qui caractérisent l'état supraconducteur sont la température critique ( $T_c$ ), la densité de courant critique ( $J_c$ ) et le champ magnétique critique ( $H_c$ ).

10 Le procédé dit "spray pyrolyse ultrasonore" désigné ci-après par procédé USP est une technique de dépôt connue pour la synthèse de couches de YBCO. Le procédé USP consiste à pulvériser une solution contenant les précurseurs des éléments chimiques à déposer pour former un aérosol, à trans-  
15 porter l'aérosol à l'aide d'un gaz porteur à une température voisine de la température ambiante depuis sa source jusqu'à une zone de réaction où il entre en contact avec la surface d'un substrat chauffé sur lequel il subit une pyrolyse.

20 La pulvérisation de la solution de précurseurs peut être effectuée selon différentes techniques. La technique par ultra-sons est préférée, car elle permet de contrôler la taille des gouttelettes et de produire des gouttelettes relativement petites ( $\approx 3 \mu\text{m}$ ), avec une distribution en taille très homogène et étroite.

25 Le procédé USP dit "ex situ" est mis en œuvre avec une température de substrat inférieure à  $500^\circ\text{C}$ . Il est alors indispensable de soumettre la couche obtenue à un traitement thermique subséquent.

30 Le procédé USP dit "in situ" est mis en œuvre avec une température de substrat nettement supérieure à  $500^\circ\text{C}$ . Le traitement thermique subséquent n'est alors plus indispensable. Diverses publications antérieures portent sur des procédés USP in situ, mis en œuvre à des températures entre  $800^\circ\text{C}$  et  $900^\circ\text{C}$ . T. C. Shields, et al., [Supercond. Sci. And  
35 Techn. 15 (1) 99-103 (2002)] décrivent la synthèse par USP à température élevée de YBCO sur un substrat constitué par un monocristal de STO ( $\text{SrTiO}_3$ ). L'aérosol est une solution  $5.10^{-3}$

M obtenue en introduisant dans l'acide nitrique 0,1 M les quantités appropriées des nitrates respectifs, de sorte que le rapport stœchiométrique Y/Ba/Cu = 1/2/0,5 soit respecté. L'aérosol est envoyé sur un substrat chauffé à une température entre 800°C et 900°C, par 30 cycles de 30 sec chacun, à cause de la chute de température du substrat. Pour le substrat STO, les meilleurs résultats ont été obtenus à 850°C : film épitaxial,  $T_c = 91$  K,  $J_c$  de l'ordre de  $1,2 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$  à 77 K.

10 A. Ferreri, et al (*Physica C 351 (2001) 58-61*) décrivent des procédés de dépôt de YBCO par USP à partir de solutions de précurseurs nitrates, le substrat LAO ( $\text{LaAlO}_3$ ) étant à une température de 900°C. Les trois nitrates précurseurs ont été préparés par dissolution des oxydes correspondants dans l'acide nitrique. Une solution de précurseurs a été préparée en mélangeant les solutions de nitrates dans des proportions telles que la concentration globale soit de  $7,5 \cdot 10^{-3}$  M avec un rapport stœchiométrique Y/Ba/Cu = 1/2/0,6. D'autres solutions de précurseurs ont été préparées avec une concentration globale respective de  $3,75 \cdot 10^{-3}$  M,  $1,5 \cdot 10^{-3}$  M et de  $0,75 \cdot 10^{-3}$  M. Les meilleures propriétés ont été obtenues pour la concentration  $1,5 \cdot 10^{-3}$  M qui a donné une bonne structure cristalline, une microstructure présentant une certaine porosité, mais néanmoins une bonne connectivité des grains, et une  $T_c$  de 85 K. Une  $J_c > 10^4 \text{ A.cm}^{-2}$  à 77 K est citée dans le résumé.

J.L. MacManus-Driscoll, et al ("*In-plane aligned YBCO thick films grown in situ by high temperature ultrasonic spray pyrolysis*", *Supercond. Sci. Technol.* 14, (2001) 96-102) décrivent le dépôt de YBCO sur divers substrats, notamment LAO, monocristal Ag, MgO, Ag en feuille polycristalline texturée. Le dépôt a été effectué par USP, le substrat étant à 900°C, à partir d'une solution de nitrates avec un rapport stœchiométrique Y/Ba/Cu = 1/2/0,6. La concentration globale en nitrates de la solution de précurseurs était de  $1 \cdot 10^{-2}$  M,  $7,5 \cdot 10^{-3}$  M,  $3,75 \cdot 10^{-3}$  M,  $1,5 \cdot 10^{-3}$  M et  $0,75 \cdot 10^{-3}$  M. Les meilleures propriétés apparaissent sur les couches obtenues à partir de la solution la plus diluée.  $J_c$  à 77 K n'est cepen-

dant pas supérieur à  $10^4$  A.cm<sup>-2</sup>. Les auteurs de cet article recommandent d'utiliser des solutions plus diluées pour améliorer la  $T_c$  et la  $J_c$  des couches épaisses obtenues, en augmentant la durée du traitement. En effet, l'objectif est  
5 de former des films ayant une épaisseur de quelques microns. Or la taille des gouttes utilisées dans la technique USP est de l'ordre d'une dizaine de  $\mu$ m. Il semble donc a priori préférable de diminuer la concentration en précurseurs afin de former après pulvérisation les particules les plus petites  
10 possibles pour obtenir des films lisses de quelques  $\mu$ m d'épaisseur. Cependant pour une même épaisseur, le temps de dépôt sera allongé et le risque de pollution par le substrat augmenté.

Or les inventeurs ont constaté que, contrairement à ce  
15 qui était suggéré par l'art antérieur, il était possible d'obtenir des couches ayant une épaisseur de quelques microns ayant une rugosité inférieure au  $\mu$ m et dont la valeur de  $J_c$  est substantiellement améliorée, en utilisant des concentrations en précurseurs plus élevées que celles préconisées dans  
20 l'art antérieur lors de la mise en œuvre d'un procédé USP. C'est pourquoi la présente invention a pour objet un procédé pour la préparation de couches épaisses de  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  ( $y \leq 0,08$ ), ainsi que les couches obtenues.

Le procédé selon la présente invention consiste à  
25 pulvériser une solution aqueuse de précurseurs des éléments chimiques à déposer pour former un aérosol, à transporter l'aérosol à l'aide d'un gaz porteur depuis sa source jusqu'à une zone de réaction, où il entre en contact avec la surface d'un substrat chauffé sur laquelle il subit une pyrolyse,  
30 suivi d'un recuit, et il est caractérisé en ce que :

a) la solution de précurseurs est une solution de nitrate d'yttrium, de nitrate de baryum et de nitrate de cuivre dans laquelle la concentration totale en nitrates est sensiblement égale à la concentration à saturation, et les  
35 concentrations relatives des divers précurseurs dans la solution sont telles que  $0,11 \leq FY \leq 0,28$ ,  $0,46 \leq FBa \leq 0,58$ ,  $0,2 \leq FCu \leq 0,37$ , FY, FBa et FCu étant les fractions atomiques respectives des cations,

b) la solution de précurseurs est pulvérisée pendant une durée de 1 mn à 5 mn ;

c) le gaz porteur est un gaz inerte dont le débit est tel qu'il génère un flux laminaire dans l'environnement de la  
5 couche en formation ;

d) la pyrolyse est effectuée sur le substrat chauffé à une température entre 800°C et 870°C ;

e) le recuit est effectué sous oxygène, à une température comprise entre 850°C et 880°C et supérieure d'au  
10 moins 10°C à la température de la pyrolyse au cours d'une première étape pendant une durée de 1 à 2 heures, puis à une température entre 450°C et 550°C au cours d'une deuxième étape pendant une durée de 0,5 à 1,5 heures.

FY désigne la fraction atomique  $N(Y)/$   
15  $[N(Y)+N(Ba)+N(Cu)]$ , FBa représente la fraction atomique  $N(Ba)/$   
 $[N(Y)+N(Ba)+N(Cu)]$ , et FCu représente la fraction atomique  $N(Cu)/$   
 $[N(Y)+N(Ba)+N(Cu)]$ , étant entendu que N(Y) représente le nombre de moles de Y par unité de volume ou de  
masse de Y, N(Cu) représente le nombre de moles de Cu par  
20 unité de volume ou de masse de Cu, et N(Ba) représente le nombre de moles de Ba par unité de volume ou de masse de Ba.

Les précurseurs préférés sont le nitrate de cuivre  $Cu(NO_3)_2.nH_2O$  ( $n \geq 2,5$ ), le nitrate d'yttrium  $Y(NO_3)_3.mH_2O$  ( $m \geq 4$ ) et le nitrate de baryum  $Ba(NO_3)_2$ . Les proportions respec-  
25 tives des différents nitrates dans la solution de précurseurs sont de préférence telles que  $FY = 0,2$ ,  $FBa = 0,56$ ,  $FCu = 0,27$ , (ce qui correspond à la stœchiométrie Y:1, Ba:2,65, Cu:1,35. Il est particulièrement intéressant d'utiliser une solution de précurseurs dans laquelle la  
30 stœchiométrie ci-dessus est respectée, et dans laquelle la concentration totale en ions nitrates est sensiblement égale à la concentration à saturation, qui dépend de la température. Par exemple, pour une solution aqueuse de précurseurs à température ambiante, la concentration à  
35 saturation en nitrates est  $\approx 0,3$  M.

Pour limiter la portée des effets transitoires, il est préférable d'effectuer la pulvérisation pendant une durée supérieure à 3 min, plus particulièrement supérieure à 4 min.

Le substrat sur lequel la couche de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  est déposée peut être choisi notamment parmi  $\text{MgO}$ ,  $\text{LAO}$  ( $\text{LaAlO}_3$ ),  $\text{STO}$  ( $\text{SrTiO}_3$ ), un substrat métallique d'Ag non texturé et un substrat Ag à texture bi-axiale, un substrat  $\text{ZrO}_2$  stabilisé  
5 par l'oxyde d'yttrium (YSZ) ou un substrat de nickel.

Le gaz porteur inerte utilisé pour le transport de l'aérosol peut être choisi parmi l'argon et l'azote. La combinaison du choix d'un débit de gaz porteur qui génère une flux laminaire dans l'environnement de la couche en cours  
10 de formation, des fuites d'oxygène de l'atmosphère ambiante vers le réacteur, ainsi que de l'équilibre local lié à la décomposition des nitrates crée à proximité de ladite couche, une faible pression partielle d'oxygène, inférieure à 0,1 bar. Cette faible pression d'oxygène contribue à placer  
15 la couche dans les conditions proches des limites de stabilité thermodynamique de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  qui favorisent la mobilité des espèces et la croissance de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ .

La mise en œuvre du procédé de l'invention permet d'obtenir des couches micrométriques de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ ,  $y \leq 0,08$   
20 (c'est-à-dire des couches ayant une épaisseur de 1  $\mu\text{m}$  à 10  $\mu\text{m}$ ) pour lesquelles la valeur de  $J_c$  à 77 K et dans le champ magnétique résiduel terrestre est supérieure à  $10^6 \text{ A.cm}^{-2}$ .

Les couches de YBCO qui sont obtenues par le procédé de l'invention sont particulièrement adaptées pour les applica-  
25 tions de matériaux supraconducteurs relatives au transport de courant électrique et les utilisations en champ magnétique fort. Pour ces applications, les matériaux utilisés doivent se présenter sous forme de couche ayant une épaisseur entre 1 et plusieurs microns, avoir une densité de courant critique  
30 élevée au moins égale à  $10^6 \text{ A/cm}^2$ , une température d'utilisation supérieure à 77 K, et une grande robustesse. Les matériaux obtenus par le procédé de l'invention répondent à ces critères et le faible coût de production les rend particulièrement attractifs. Il faut noter en outre que le procédé  
35 peut être mis en œuvre en continu, contrairement à d'autres procédés de dépôt utilisant des voies physiques (ablation laser, magnétron, pulvérisation cathodique, MBE ...). Le dépôt d'une couche de YBCO sur un substrat monocristallin ( $\text{STO}$ ,  $\text{MgO}$

...) est particulièrement avantageux pour les applications dans le domaine de l'électronique. Les substrats métalliques seront préférés pour l'élaboration de câbles.

La présente invention est expliquée plus en détail par  
5 référence aux exemples de réalisation décrits ci-après, auxquels elle ne saurait cependant être limitée.

On a utilisé un appareil comprenant un réacteur à parois froides à configuration verticale, comprenant une zone de pulvérisation, une zone de transport et une zone de pyrolyse.

10 La zone de pulvérisation constitue la partie génératrice de l'aérosol. Elle est constituée par une enceinte contenant un transducteur piézoélectrique placé dans un milieu transmetteur et relié à un générateur d'aérosol fonctionnant à une fréquence voisine de 800 kHz et avec une puissance  
15 ultrasonore maximale de 150 watts. L'enceinte est surmontée par un récipient muni d'une membrane destiné à recevoir la solution à pulvériser. La membrane est une membrane souple, qui ne se dégrade pas au contact de la solution de précurseurs et qui transmet les ultrasons avec un minimum d'amortissement. Les membranes en Téflon® sont particulièrement  
20 adaptées à cet usage. Ledit récipient comprend une arrivée pour le gaz porteur reliée à un débitmètre, et une sortie pour le liquide pulvérisé.

La zone de transport d'aérosol fait le lien entre la  
25 zone de pulvérisation et la zone de dépôt. Elle peut être constituée par une buse de verre reliée aux autres parties par des joints appropriés, par exemple en Téflon®.

La zone de dépôt est constituée par une enceinte dans laquelle est placé un support pour le substrat sur lequel  
30 sera effectué le dépôt de YBCO. Le support est une plaque métallique munie d'un moyen de chauffage comprenant un dispositif de régulation, permettant de maintenir la température suffisamment constante pendant la durée de l'opération, entre 800°C et 900°C.

35 Après avoir réglé la fréquence du générateur à une valeur proche de la résonance du transducteur, l'opérateur ajuste la tension de sortie du générateur d'aérosol pour faire varier l'intensité du geyser naissant à la surface du

liquide dans le récipient de pulvérisation. On peut ainsi modifier la quantité d'aérosol pulvérisé tout en maintenant constant le débit de gaz porteur. L'aérosol est mis en mouvement à l'aide du gaz porteur introduit dans le récipient de pulvérisation, à travers la buse de la zone de transport depuis la surface du liquide jusqu'à la zone de pyrolyse.

### Exemple

#### Préparation de dépôts de YBCO sur un substrat STO

On a préparé plusieurs dépôts de YBCO à partir d'une solution de nitrates précurseurs dans les conditions suivantes :

Substrat : STO maintenu à 825°C

Précurseur : nitrates en solution aqueuse 0,3 M

Durée de pulvérisation : 4 min

15 Gaz porteur : Argon, 3 l/min

Recuit in situ :

Gaz : oxygène, 0,5 l/h

Température 850°C

20 Durée : Durée variable suivant les essais  
(0,5 h, 1 h, 2 h, 4 h, 8 h)

Oxygénation in situ :

Gaz : oxygène, 3 l/min

Température 525°C

Durée : 30 min

#### 25 Analyse des dépôts obtenus

Chaque couche obtenue a été caractérisée par une mesure magnétique inductive dans un champ magnétique inférieur à 10 Oe. Cette mesure magnétique, bien connue et classique dans le domaine, consiste à mesurer la susceptibilité alternative de l'échantillon en fonction de la température. La partie en phase  $\chi'$  est utilisée pour déterminer la température critique  $T_c$ . La partie en quadrature  $\chi''$  donne le courant critique qui est déterminé au maximum de  $\chi''$  correspondant à la pleine pénétration du champ magnétique dans la couche. Connaissant le coefficient  $\alpha$  de couplage de la bobine, le courant de bobine  $I$  induisant le champ de pénétration et l'épaisseur  $e$



de la couche, on en déduit la densité de courant critique  $J_c$   
 $= \alpha I_c / e$  à une température donnée.

D'autres mesures ont été faites par une méthode  
résistive à 4 électrodes. Cette méthode résistive, réalisée  
5 sur un micro pont de 3 mm de longueur et 100  $\mu$ m de largeur,  
utilise un courant pulsé de 10  $\mu$ A. Les mesures sont faites en  
baissant la température de 300 à 80 K. Le rapport de résisti-  
vité entre 300 K et 100 K est de l'ordre de 3,2 indiquant une  
bonne qualité de couche. Les mesures de  $T_c$  confirment celle  
10 de susceptibilité magnétique pour ce qui est de la tempéra-  
ture critique et montrent que la largeur de la transition est  
 $\Delta T_c = 0,7$  K définie à 80% du début de la transition, aussi  
appelé « onset » et 20% de la fin de la transition, aussi  
appelé « offset ». Selon ce critère fréquemment utilisé par  
15 l'homme de l'art, les couches sont de très bonnes qualités.

Les résultats obtenus sont reportés dans la figure 1  
jointe. Sur cette figure, la courbe représentée par les  
signes  $\blacktriangle$  représente l'évolution de  $T_c$  en fonction de la durée  
du recuit à 850°C, et la courbe représentée par les signes  $\bullet$   
20 représente l'évolution de  $J_c$  en fonction de la durée du  
recuit. L'échelle des  $J_c$  est représentée en A/cm<sup>2</sup> sur l'axe  
des ordonnées à gauche, l'échelle des  $T_c$  est représentée en K  
sur l'axe des ordonnées à droite, et la durée  $t$  de recuit (en  
heures) est indiquée sur l'axe des abscisses.

25 Ces résultats montrent que les couches non recuites ne  
sont pas supraconductrices bien qu'ayant la composition  
chimique appropriée. Le recuit est nécessaire pour induire la  
cristallinité adéquate à l'apparition de la phase supracon-  
ductrice et à l'organisation des grains nécessaire au passage  
30 du courant. Après un recuit de 0,5 h, la température critique  
est mesurée à 89 K, et la densité de courant critique  
correspondant ne dépasse pas 10<sup>5</sup> A/cm<sup>2</sup> à 77 K. Après une  
heure de recuit, la  $T_c$  a augmenté très faiblement (2%) alors  
que la densité de courant critique a été multiplié par 10 et  
35 dépasse maintenant 10<sup>6</sup> A/cm<sup>2</sup>.

Dans cette phase du recuit, la cristallinité a été  
considérablement améliorée comme le montre l'analyse de  
l'évolution de la texture. La texture est caractérisée par

des grains en forme de plaquettes qui peuvent être posés à plat sur la surface du substrat, désignés par  $c_{\perp}$  pour rappeler que leurs axes cristallographiques  $c$  sont perpendiculaires au substrat et des grains posés sur la tranche, désignés par  $a_{\perp}$ . Il est connu que les meilleures propriétés sont observées lorsque tous les grains sont  $c_{\perp}$ . L'analyse de texture permet de déterminer la fraction volumique ( $a_{\perp}/c_{\perp}$ ) des grains  $a_{\perp}$ . Elle a été réalisée par la méthode décrite dans la thèse de D. Chateigner (D. Chateigner, thèse de doctorat de l'Université de Grenoble, 1994). Cette méthode consiste à mesurer les intensités diffractées par les plans (102)-(012) observés en mode de rotation  $\varphi$  (aussi appelé  $\varphi$  scan) à l'inclinaison  $\chi = 57^{\circ}$  ( $I_{c_{\perp}}$ ) et  $\chi = 33^{\circ}$  ( $I_{a_{\perp}}$ ) et à faire le rapport ( $a_{\perp}/c_{\perp}$ ) =

$$\frac{2 \sum I_{a_{\perp}}(\chi, \varphi)}{2 \sum I_{a_{\perp}}(\chi, \varphi) + \sum I_{c_{\perp}}(\chi, \varphi)} .$$

Ce rapport ( $a_{\perp}/c_{\perp}$ ) qui dépassait 60% pour  $t = 0$  h a été réduit à 5% après une heure de recuit et reste stable au delà. Les grains  $c_{\perp}$  ont des orientations dans le plan du substrat qui ne sont pas quelconques, comme le montrent les études de  $\varphi$  scan. La désorientation des uns par rapport aux autres se déduit de la largeur de raie dans ce mode de mesure. Les grains  $c_{\perp}$  ont aussi des désorientations par rapport à la normale au substrat que l'on peut apprécier en étudiant le profil des raies (001) en mode de basculement  $\omega$  (rocking curve). La mesure de la largeur de ce profil donne la désorientation des grains  $c_{\perp}$  par rapport à la normale à la surface. Ainsi la désorientation des cristallites  $c_{\perp}$  selon l'axe  $c$  est inférieure à  $0,5^{\circ}$  et les grains sont désorientés de moins de  $3^{\circ}$  dans le plan du substrat. Ces grandeurs remarquables restent stables pour une et deux heures de traitement. Ce sont ces grandeurs qui confèrent à la couche la haute valeur du courant critique rarement observée pour de telles épaisseurs de couche.

Au-delà de 2 heures de recuit, la densité du courant  $J_c$  critique, puis la  $T_c$  décroissent en raison de pollutions par le substrat qui interviennent d'autant plus que la température de recuit est plus élevée et sa durée plus longue.

5 Il apparaît clairement que la valeur élevée de  $J_c$ , de l'ordre de  $10^6$  A/cm<sup>2</sup> n'est obtenue que pour un recuit de 1 à 2 heures.

Des analyses en microscopie électronique à balayage (MEB) et en transmission (MET) ont montré que la majorité des  
10 cristallites étaient bien orientées avec leur axe c perpendiculaire au substrat. L'interface substrat/ couche est plan et se réduit à quelques plans atomiques. On note, bien qu'en faible quantité, des cristallites orientées selon l'axe a perpendiculaire au substrat, en accord avec les analyses de  
15 texture décrite ci-dessus. Cette analyse d'une section transverse de la couche révèle aussi des porosités que le traitement de recuit supprime progressivement.

Le profil de courant induit dans la couche (échantillon 5 mm x 5 mm) a été analysé par une cartographie du champ  
20 induit détecté par une microsonde de Hall déplacée sur l'échantillon à la température de 77 K. Le champ induit est ensuite traduit en terme de courant critique (selon la loi de Bean connue de l'homme de l'art) et la cartographie représentée par des lignes de niveau tout les 0,5 A/cm<sup>2</sup>. Le  
25 fait que ces lignes sont continues prouve que les grains sont très bien connectés. Il existe en bordure de l'échantillon des zones de plus faible courant où le champ pénètre. Le cœur de l'échantillon possède une zone de courant critique très élevée dépassant 3 MA/cm<sup>2</sup> alors que dans les zones faibles,  
30 il reste supérieur à 1,1 MA/cm<sup>2</sup>.

### Revendications

1. Procédé pour la préparation d'une couche micrométrique de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  ( $y \leq 0,08$ ) sur un substrat, consistant à pulvériser une solution aqueuse de précurseurs des éléments chimiques à déposer pour former un aérosol, à transporter  
5 l'aérosol à l'aide d'un gaz porteur depuis sa source jusqu'à une zone de réaction, où il entre en contact avec la surface d'un substrat chauffé sur laquelle il subit une pyrolyse, suivi d'un recuit, caractérisé en ce que :

a) la solution de précurseurs est une solution de  
10 nitrate d'yttrium, de nitrate de baryum et de nitrate de cuivre dans laquelle la concentration totale en nitrates est sensiblement égale à la concentration à saturation, et les concentrations relatives des divers précurseurs dans la solution sont telles que  $0,11 \leq F_Y \leq 0,28$ ,  $0,46 \leq F_{Ba} \leq 0,58$ ,  
15  $0,2 \leq F_{Cu} \leq 0,37$ ,  $F_Y$ ,  $F_{Ba}$  et  $F_{Cu}$  étant les fractions atomiques respectives des cations,

b) la solution de précurseurs est pulvérisée pendant une durée de 1 mn à 5 mn ;

c) le gaz porteur est un gaz inerte dont le débit est  
20 tel qu'il génère un flux laminaire dans l'environnement de la couche en formation ;

d) la pyrolyse est effectuée sur le substrat chauffé à une température entre  $800^\circ\text{C}$  et  $870^\circ\text{C}$  ;

e) le recuit est effectué sous oxygène, à une  
25 température comprise entre  $850^\circ\text{C}$  et  $880^\circ\text{C}$  et supérieure d'au moins  $10^\circ\text{C}$  à la température de la pyrolyse au cours d'une première étape pendant une durée de 1 à 2 heures, puis à une température entre  $450^\circ\text{C}$  et  $550^\circ\text{C}$  au cours d'une deuxième étape pendant une durée de 0,5 à 1,5 heures.

30 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le précurseur de cuivre est  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $n \geq 2,5$ .

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le précurseur d'yttrium est le nitrate d'yttrium  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ,  $m \geq 4$ .

35 4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le précurseur de baryum est  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ .

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les proportions respectives des différents nitrates dans la solution de précurseurs sont telles que  $FY = 0,2$ ,  $Ba = 0,56$ ,  $Cu = 0,27$ .

5 6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le substrat sur lequel la couche de  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  est déposée est choisi parmi  $MgO$ ,  $LAO$  ( $LaAlO_3$ ),  $STO$  ( $SrTiO_3$ ), un substrat métallique d'Ag non texturé, un substrat Ag à texture bi-axiale, ou un substrat  $ZrO_2$  stabilisé par l'oxyde  
10 d'yttrium (YSZ) ou un substrat de nickel.

7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le gaz porteur utilisé pour le transport de l'aérosol peut être choisi parmi l'argon et l'azote.

8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce  
15 que la pulvérisation de l'étape b) est effectuée pendant une durée supérieure à 3 min.

9. Substrat revêtu d'une couche micrométrique de  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  ( $y \leq 0,08$ ), obtenu par un procédé selon l'une des revendications 1 à 8.

1/ 1

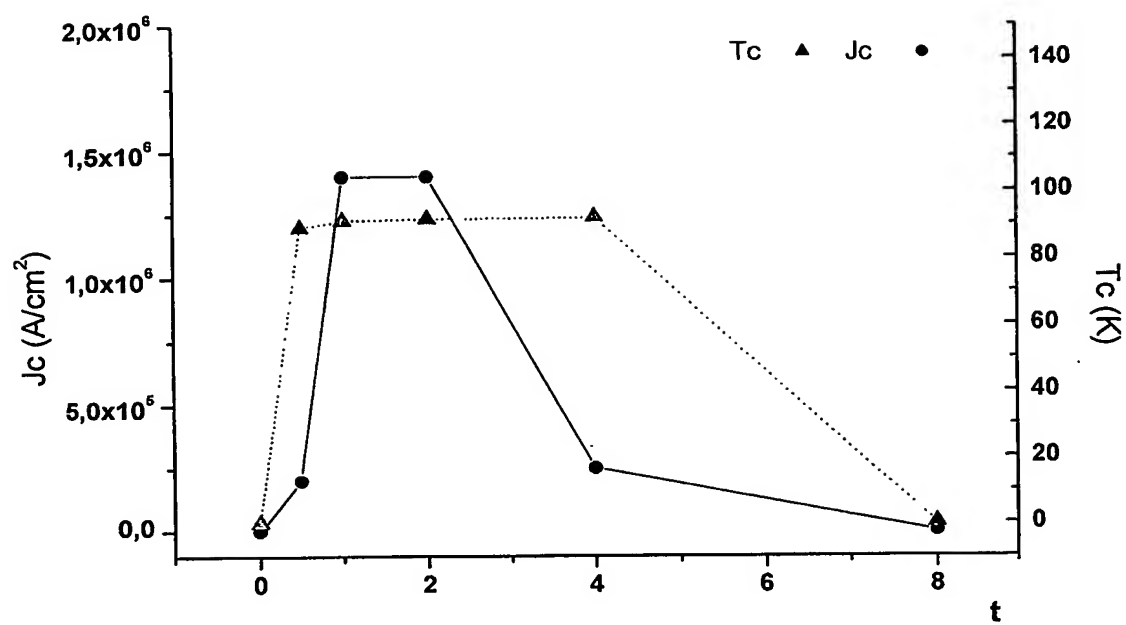


Fig. 1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR 03/01254

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C23C16/40 H01L39/24 C23C16/448 C23C16/56

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C23C H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

INSPEC, PAJ, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X          | <p>MIURA S ET AL: "Structural and electrical properties of liquid phase epitaxially grown Y1Ba2Cu3Ox films"</p> <p>PHYSICA C, NORTH-HOLLAND PUBLISHING, AMSTERDAM, NL,</p> <p>vol. 278, no. 3-4,</p> <p>1 May 1997 (1997-05-01), pages 201-206, XP004083486</p> <p>ISSN: 0921-4534</p> <p>page 202, left-hand column, paragraph 4; figure 6</p> <p style="text-align: center;">---<br/>-/--</p> | 9                     |



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 September 2003

Date of mailing of the international search report

06/10/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Patterson, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No  
PCT/FR 03/01254

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X          | HOLLMANN E K ET AL: "The growth of thick YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub> films by DC magnetron sputtering"<br>PHYSICA C, NORTH-HOLLAND PUBLISHING, AMSTERDAM, NL,<br>vol. 338, no. 3,<br>15 August 2000 (2000-08-15), pages 246-250, XP004229152<br>ISSN: 0921-4534<br>figure 6  | 9                     |
| A          | ---<br>T C SHIELDS ET AL.: "Spray pyrolysis of epitaxial YBCO films on (100) single crystal SrTiO <sub>3</sub> substrates"<br>SUPERCONDUCTOR SCIENCE AND TECHNOLOGY., vol. 15, 18 December 2001 (2001-12-18), pages 99-103, XP002226907<br>IOP PUBLISHING, TECHNO HOUSE, BRISTOL., GB<br>ISSN: 0953-2048<br>cited in the application<br>page 100 -page 101 | 1-9                   |
| A          | ---<br>US 5 906 965 A (RAO MURALIDHAR R)<br>25 May 1999 (1999-05-25)<br>column 9, line 14 -column 10, line 50;<br>claims 1-3,10<br>-----   | 1,9                   |



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internatl pplication No

PCT/FR 03/01254

| Patent document<br>cited in search report |   | Publication<br>date |    | Patent family<br>member(s) |  | Publication<br>date |
|---|---|---------------------|----|----------------------------|--|---------------------|
| US 5906965                                | A | 25-05-1999          | WO | 9818139 A1                 |  | 30-04-1998          |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Demande nationale No  
PCT/FR 03/01254

|  |   |  |
|--|---|--|
| <b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b><br>CIB 7 C23C16/40 H01L39/24 C23C16/448 C23C16/56  |   |  |
| Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB  |   |  |
| <b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b><br>Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)<br>CIB 7 C23C H01L   |   |  |
| Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche  |   |  |
| Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)<br>INSPEC, PAJ, EPO-Internal  |   |  |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>  |   |  |
| Catégorie *  | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents  | no. des revendications visées  |
| X  | MIURA S ET AL: "Structural and electrical properties of liquid phase epitaxially grown Y1Ba2Cu3Ox films"<br>PHYSICA C, NORTH-HOLLAND PUBLISHING, AMSTERDAM, NL,<br>vol. 278, no. 3-4,<br>1 mai 1997 (1997-05-01), pages 201-206,<br>XP004083486<br>ISSN: 0921-4534<br>page 202, colonne de gauche, alinéa 4;<br>figure 6<br><br>---<br>-/-- | 9  |
| <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe  |   |  |
| <b>* Catégories spéciales de documents cités:</b><br>*A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent<br>*E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date<br>*L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)<br>*O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens<br>*P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée<br>*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention<br>*X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément<br>*Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier<br>*&* document qui fait partie de la même famille de brevets |   |  |
| Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée<br><br>26 septembre 2003   |   | Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale<br><br>06/10/2003 |
| Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale<br>Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2260 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax: (+31-70) 340-3018  |   | Fonctionnaire autorisé<br><br>Patterson, A   |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
PCT/FR 03/01254

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents   | no. des revendications visées |
|-----------|--|-------------------------------|
| X         | HOLLMANN E K ET AL: "The growth of thick YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub> films by DC magnetron sputtering"<br>PHYSICA C, NORTH-HOLLAND PUBLISHING, AMSTERDAM, NL,<br>vol. 338, no. 3,<br>15 août 2000 (2000-08-15), pages 246-250,<br>XP004229152<br>ISSN: 0921-4534<br>figure 6   | 9                             |
| A         | ---<br>T C SHIELDS ET AL.: "Spray pyrolysis of epitaxial YBCO films on (100) single crystal SrTiO <sub>3</sub> substrates"<br>SUPERCONDUCTOR SCIENCE AND TECHNOLOGY.,<br>vol. 15, 18 décembre 2001 (2001-12-18),<br>pages 99-103, XP002226907<br>IOP PUBLISHING, TECHNO HOUSE, BRISTOL., GB<br>ISSN: 0953-2048<br>cité dans la demande<br>page 100 -page 101 | 1-9                           |
| A         | ---<br>US 5 906 965 A (RAO MURALIDHAR R)<br>25 mai 1999 (1999-05-25)<br>colonne 9, ligne 14 -colonne 10, ligne 50;<br>revendications 1-3,10<br>-----   | 1,9                           |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 03/01254

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| US 5906965 A                                    | 25-05-1999             | WO 9818139 A1                           | 30-04-1998             |